

## **ZRÓŻNICOWANIE ZAWARTOŚCI RÓŻNYCH FRAKCJI FOSFORU W GLEBACH ŁĄK POROLNYCH W SĄSIEDZTWIE SKŁADOWISKA NAWÓZÓW MINERALNYCH W TARNAWIE WYŻNEJ (BIESZCZADY ZACHODNIE)**

*Mateusz Stolarczyk, Marek Drewnik*

### **Diversity of different fractions of phosphorus in grassland soils of agricultural lands in the vicinity of a fertilizer stockpile in Tarnawa Wyżna (Western Bieszczady Mts)**

*Abstract:* The paper presents a study on the diversity of different fractions of phosphorus in former agricultural (grassland) soils around a stockpile of mineral fertilizers in Tarnawa Wyżna (Bieszczady National Park). The main properties taken into consideration include basic soil analyses and extractions of phosphorus forms (Porg, Plab, P-Al, P-Fe, P-Ca). The total phosphorus content is calculated as the sum of organic and mineral phosphorus. The main aim of the study is to present the content of different forms of phosphorus in the profiles of typical grassland soils in Tarnawa Wyżna as well as to the spatial diversity of these forms in the uppermost soil horizons in relation to the basic properties of the soil. The results indicate that the analyzed soils are characterized by a distribution of phosphorus and its various fractions typical of slightly acidic Cambisols and grassland soils used for agricultural purposes.

*Keywords:* phosphorus fractions, Cambisols, reclamation, grassland soils, Bieszczady Mts.

*Zarys treści:* Celem pracy było przedstawienie zawartości różnych form fosforu (Ptot, Porg, P-Al, P-Fe, P-Ca, Plab) w profilu glebowym typowych gleb łąk porolnych w Tarnawie Wyżnej (Bieszczady Zachodnie) oraz zaprezentowanie przestrzennego zróżnicowania tych form

w poziomach stropowych gleb w nawiązaniu do podstawowych właściwości gleby i występującego na tym terenie składowiska nawozów mineralnych. W toku badań laboratoryjnych oznaczono podstawowe właściwości gleby oraz wykonano szereg ekstrakcji form fosforu (P<sub>org</sub>, P<sub>lab</sub>, P-Al, P-Fe, P-Ca). Całkowita zawartość fosforu została obliczona jako suma fosforu związanego we frakcjach mineralnej i organicznej. Badane gleby charakteryzują się zawartością fosforu typową dla gleb występujących w średnich szerokościach geograficznych oraz typowym rozkładem poszczególnych frakcji fosforu dla gleb słabo kwaśnych. Ponadto stwierdzono, że wpływ składowiska na gleby ogranicza się do najbliższego sąsiedztwa przyzmy nawozów.

*Słowa kluczowe:* frakcje fosforu, gleby brunatne, rekultywacja, gleby łąkowe, Bieszczady

## 1. Wstęp

Fosfor jest pierwiastkiem biogenicznym będącym podstawowym makroelementem. W glebie występuje on zarówno w postaci organicznej (P<sub>org</sub>), jak i w postaci mineralnej (P<sub>min</sub>). Zawartość fosforu organicznego zależy przede wszystkim od obecności inozytolu, fosfolipidów i kwasów nukleinowych (Mengel 1985, za: Potarzycki 2003). Do mineralnych form fosforu zaliczane są fosforany glinu (P-Al), żelaza (P-Fe), wapnia (P-Ca) oraz formy labilne (P<sub>lab</sub>), łatwo udostępniane roślinom, a także fosforany silnie zaadsorbowane na powierzchni hydroksytlenków żelaza i glinu. Proporcje zawartości poszczególnych form fosforu w glebach mogą wahać się w szerokim przedziale w zależności od szeregu czynników biologicznych i – w mniejszym stopniu – od czynników chemicznych (Sanyal, De Datta 1991). Według danych literaturowych w glebach na terenie Polski przeważa fosfor organiczny (Czępińska-Kamińska 1992; Potarzycki 2000), spośród zaś form mineralnych fosfor związany z żelazem oraz glinem, co ma pośrednio związek z dominacją gleb o odczynie kwaśnym, sprzyjającym retrogradacji fosforu do tych form (Potarzycki 2000). Analizy zawartości fosforu całkowitego, a także poszczególnych jego frakcji w glebie, mogą być prowadzone w kontekście potencjalnego zagrożenia eutrofizacją środowiska (Sapek i in. 2004; Sapek 2007), gdyż każda z frakcji tego pierwiastka odznacza się potencjalnie inną możliwością uruchomienia i obiegu w środowisku (Pakuła, Kalembasa 2008).

W latach 80. XX wieku w Bieszczadach prowadzone były prace rekultywacyjne zmierzające do utworzenia łąk kośnych i pastwisk na terenach porzuconych (w rezultacie akcji Wisła) pól ornych (Skiba i in. 1998). Niektóre z powstałych wówczas łąk są obecnie wykaszane w ramach działań przewidzianych w planie ochrony Bieszczadzkiego Parku Narodowego (Korzeniak 2005).

Celem opracowania jest przedstawienie zawartości różnych form fosforu (P<sub>tot</sub>, P<sub>org</sub>, P-Al, P-Fe, P-Ca, P<sub>lab</sub>) w profilach glebowych typowych gleb łąk porolnych w Tarnawie Wyżnej położonej w dolinie górnego Sanu oraz określenie przestrzennego zróżnicowania tych form w poziomach stropowych gleb w nawiązaniu do podstawowych właściwości gleby w otoczeniu nieczynnego już składowiska nawozów mineralnych.

## 2. Teren, zakres i metodyka badań

### 2.1. Obszar badań

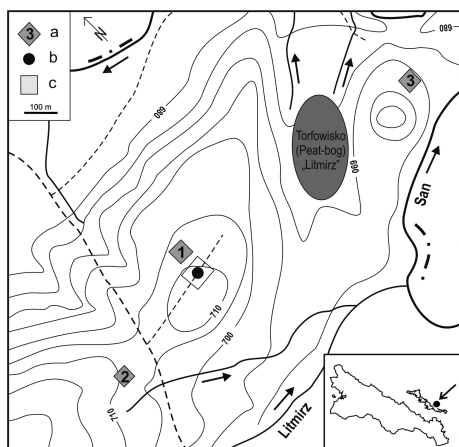
Badania zostały zlokalizowane w Tarnawie Wyżnej w Bieszczadach Zachodnich, w dolinie górnego Sanu, na terenie Bieszczadzkiego Parku Narodowego. W pokrywie glebowej tego terenu dominują gleby powstałe na różnie ukształtowanych pokrywach stokowych utworzonych ze skał fliszowych oraz na plejstocenijskich i wczesnholocenijskich osadach aluwialnych (Skiba i in. 2006; Kacprzak i in. 2012). Charakteryzują się one dużym udziałem frakcji pyłu i iłu w składzie granulometrycznym oraz uziarnieniem glin średnich i ciężkich, rzadziej ilów (Skiba i in. 2006). Dominują gleby brunatne właściwe wylugowane i oglejone, których pH zawiera się w granicach 5,5–6,5, w spągowej zaś części profilu w niektórych przypadkach występują węglany pochodzące ze skały macierzystej (Kacprzak 2003; Skiba i in. 2006). Na terasach holocenijskich ukształtowały się mady oraz gleby brunatne charakteryzujące się lżejszym uziarnieniem (Kacprzak i in. 2012). Na badanym obszarze występują również wrażliwe na zmiany środowiska oligotroficzne torfowiska wysokie (Skiba i in. 2006; Drewnik i in. 2012).

### 2.2. Badania terenowe

Badania objęły trzy profile glebowe oraz powierzchnię o rozmiarach ok. 200 na 200 metrów zlokalizowaną w sąsiedztwie profilu nr 1 (ryc. 1).

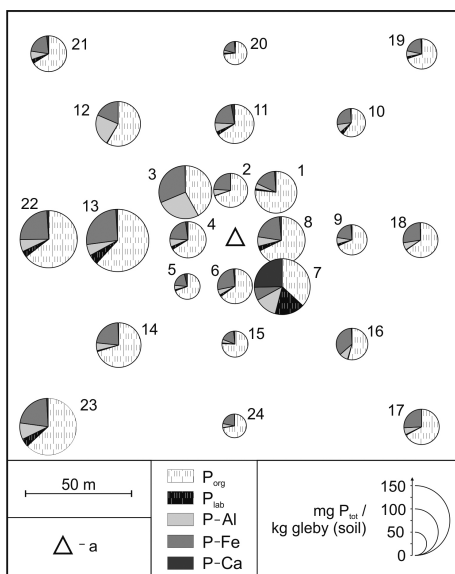
Wytypowane do badań profile glebowe zlokalizowane zostały na łagodnym stoku na wysokości pomiędzy 695 a 710 m n.p.m. (ryc. 1). W pracy częściowo wykorzystano materiał użyty także w opracowaniu Drewnika i współautorów (2013) (profil nr 1), została jednak zmieniona metodyka frakcjonowania fosforu. Profile glebowe zostały opisane i zaklasyfikowane zgodnie z Systematyką gleb Polski (2011). Następnie w każdym z nich, zgodnie z obowiązującymi standardami, pobrano próbki o naruszonej strukturze z poszczególnych poziomów genetycznych.

W celu oceny przestrzennego zróżnicowania zawartości fosforu w różnych frakcjach w stropowej części gleby na badanej 4-hektarowej powierzchni, w schematycznie rozmieszczonych punktach (ryc. 2) pobrano z głębokości 0–10 cm 24 próbki glebowe o naruszonej strukturze. Objęły one obszar położony na spłaszczeniu wierzchowinowym i łagodnych stokach w rejonie opisywanego w opracowaniu Drewnika i współautorów (2013) składowiska nawozów mineralnych w Tarnawie Wyżnej.



Ryc. 1. Obszar badań i lokalizacja punktów badawczych. Objaśnienia: a – profile glebowe, b – pryzma nawozu, c – obszar poboru próbek powierzchniowych

Fig. 1. Study area and location of investigated sites. Explanations: a – soil profiles, b – fertilizer stockpile, c – area of surficial samples collection



Ryc. 2. Zawartość fosforu i jego poszczególne frakcje w próbkach z poziomu powierzchniowego (0–10 cm) gleby pobranych w sąsiedztwie składowiska nawozów mineralnych; a – składowisko nawozów

Fig. 2. Content of phosphorus and its particular fractions in samples collected from surficial soil horizons (0–10 cm) in the vicinity of the fertilizer stockpile

### 2.3. Badania laboratoryjne

Próbki glebowe zostały wysuszone i rozdrobnione miękkim narzędziem. Analizy laboratoryjne przeprowadzono na próbkach części ziemistych po przesianiu przez sito o średnicy oczek 2 mm. Wykonano standardowy zestaw analiz laboratoryjnych: uziarnienie według metody Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego (wyłącznie dla próbek pobranych w profilach glebowych), pH potencjometrycznie w wodzie destylowanej i 1M KCl z zachowaniem proporcji 1:2,5, zawartość węgla organicznego metodą Tiurina w modyfikacji Oleksynowej, zawartość węglanów metodą objętościową

Scheiblera. Wykonano ponadto szereg następujących po sobie ekstrakcji (wg Kuo 1996) mających na celu wyodrębnienie poszczególnych form fosforu: fosfor labilny ( $P_{lab}$ ) – wytrząsanie przez 30 minut z dodatkiem 50 ml 1M  $NH_4Cl$ , fosfor związany z glinem (P-Al) – wytrząsanie przez 1 godzinę z 50 ml 0,5M  $NH_4F$ , fosfor związany z żelazem (P-Fe) – wytrząsanie przez 17 godzin z 50 ml 0,1M NaOH oraz fosfor związany z wapniem (P-Ca) – wytrząsanie przez 1 godzinę z 50 ml 0,5M  $H_2SO_4$ . Po każdym etapie roztwory wirowano z prędkością 4000 rpm przez 10 minut i przemywano dwukrotnie nasyconym roztworem NaCl (Kuo 1996). Do ekstrakcji fosforu organicznego została wykorzystana metodyka zawarta w pracach Saunders, Williams (1955, za: Kuo 1996) oraz Walker, Adams (1958, za: Kuo 1996) polegająca na spalaniu próbki w 500°C oraz wytrząsaniu przez 16 godzin z 0,5M  $H_2SO_4$ . Za całkowitą zawartość fosforu ( $P_{tot}$ ) przyjęto sumę wydzielonych frakcji ( $P_{org} + P_{lab} + P-Al + P-Fe + P-Ca$ ), zgodnie z sugestią Tylera (2002), który wskazuje, że możliwy popełniony błąd przy takim postępowaniu nie jest zazwyczaj większy niż 5%. Wszystkie pomiary zawartości fosforu w próbkach wykonano metodą spektrofotometryczną z użyciem spektrofotometru SPECORD 50 oraz testów firmy Spectroquant.

Obliczenia statystyczne wykonano za pomocą pakietu Statistica 10. Dla próbek pochodzących z badań powierzchniowych (24 próbki), wobec bardzo dużej rozpiętości wyników zawartości  $P_{tot}$ , współczynniki korelacji policzono dla 20 przypadków po odrzuceniu dwóch punktów o najwyższej i dwóch punktów o najniższej zawartości fosforu  $P_{tot}$ . Wartości przed obliczeniem współczynnika korelacji zostały zlogarytmowane.

### 3. Wyniki badań

Badane gleby zostały zaklasyfikowane (wg Systematyki gleb Polski 2011) jako gleby brunatne eutroficzne typowe (BEt) – profil nr 1 oraz gleby brunatne eutroficzne wylugowane (BEwy) – profile nr 2 i 3. Charakteryzują się one ogólną budową profilu glebowego: O-A-AB-Bw-C (tab. 1). Organiczny poziom próchnicy nadkładowej tworzony przez ściółkę łąkową występuje w profilu nr 1 i 2 i sięga 6 cm. Miąższość próchnicznych poziomów akumulacyjnych A wynosi kilkanaście centymetrów. Odcinają się one ostro od leżących poniżej poziomów AB, które przechodzą na głębokości 12–47 cm w poziom brunatnienia Bw. W poziomie Bw i w materiale macierzystym w profilu nr 1 i nr 2 zaznaczają się ślady oglejenia.

W analizowanych glebach wraz ze wzrostem głębokości występuje coraz wyższa zawartość części szkieletowych (tab. 1). W części stropowej gleba zawiera 0–5% (obj.) kamieni i żwiru do głębokości 32–35 cm (profil nr 1 i 2) lub do głębokości 82 cm (profil nr 3). Zawartość ponad 40% (obj.) części szkieletowych występuje od głębokości 65 cm (profile 1 i 2) lub od głębokości ok. 80 cm (profil nr 3).

Tab. 1. Zawartość części szkieletowych i uziarnienie badanych gleb

Table 1. Coarse fragments content and texture of the studied soils

Poziom Horizon	Głębokość Depth [cm]	Części szkieletowe Coarse fragments [%]	Fracje/Fractions [mm]						Grupa granul. Texture [PTG 2008]
			2,0– 0,1	0,1– 0,05	0,05 –0,02	0,02– 0,006	0,006– 0,002	<0,002	
Profil 1, Profile 1, Gleba brunatna eutroficzna typowa (BEt), Stagnic Cambisol (Epidystric)									
O	0–6	ściółka trawiasta – grass litter							
A	6–22	5	50	11	14	11	6	8	gl'
AB1	22–32	5	50	10	14	10	9	7	gp
AB2	32–44	10	41	17	13	13	10	6	gp
Bwg	44–65	25	53	10	13	11	8	5	gp
BC	65–90	40	46	12	17	11	6	8	gl
Cg	90–152	70	64	8	9	8	4	7	gp
Profil 2, Profile 2, Gleba brunatna eutroficzna wylugowana (BEwy), Stagnic Cambisol (Orthoeutric, Endoskeletal)									
O	0–2	ściółka trawiasta – grass litter							
A1	2–6	n.o.							
A2	6–12	0	45	13	15	9	7	11	gl
AB	12–35	0	51	12	10	10	7	10	gl
Bwg	35–65	25	59	15	6	8	5	7	gp
BC	65–75	50	65	17	6	5	3	4	pg
Profil 3, Profile 3, Gleba brunatna eutroficzna wylugowana (BEwy), Stagnic Cambisol (Epidystric)									
A1	0–5	0	46	12	16	8	8	10	gl
A2	5–15	0	41	15	23	2	7	12	gl
AB	15–47	2	53	11	9	10	7	10	gl
Bw	47–82	5	53	12	7	10	6	12	gp
Cr	82–105	90	84	5	3	3	9	5	ps

\* objaśnienia (Explanations):

gl – glina lekka (sandy loam), gp – glina piaszczysta (sandy loam), pg – piasek gliniasty (loamy sand), ps – piasek słabogliniasty (sand).

W częściach ziemistych zawartość frakcji piasku waha się w przedziale od 56 do 89% (wag.), zawartość frakcji pyłu wynosi od 14 do 36% (wag.), zawartość zaś frakcji iłu od 4 do 12% (wag.) (tab. 1). Gleby charakteryzują się uziarnieniem gliny lekkiej lub piaszczystej, a w przypadku poziomu Cr w profilu nr 3 uziarnieniem piasku słabo gliniastego.

Wartość pH gleby zawiera się w przedziale 4,27 do 6,56 mierzone w roztworze wodnym oraz w zakresie 3,97–4,79 mierzone w 1M roztworze KCl (tab. 2). Odczyn zmienia się wraz z głębokością od bardzo kwaśnego i kwaśnego w części stropowej

Tab. 2. Wybrane właściwości badanych gleb i zawartość frakcji fosforu  
Table 2. Selected properties of the studied soils and phosphorus fractions

Głębokość [cm] Depth [cm]	pH (w)	pH (KCl)	C <sub>org</sub> [%]	Fracje fosforu Phosphorus fractions						Udział poszczególnych frakcji fosforu w stosunku do P <sub>tot</sub> Content of the various fractions of phosphorus in relation to P <sub>tot</sub>						CaCO <sub>3</sub> [%]	
				[mg P•kg <sup>-1</sup> gleby] [mg P•kg <sup>-1</sup> soil]						[%]							
				P <sub>tot</sub>	P <sub>org</sub>	P <sub>lab</sub>	P-Al	P-Fe	P-Ca	P <sub>org</sub>	P <sub>lab</sub>	P-Al	P-Fe	P-Ca			
Profil 1., Profile 1., Gleba brunatna eutroficzna typowa (BEt), Stagnic Cambisol (Epidystic)																	
ściółka trawiasta – grass litter																	
0–6																	
6–22	4,38	3,97	2,24	55,51	39,26	0,20	5,85	10,20	0,00	70,73	0,35	10,54	18,38	0,00	0,00		
22–32	5,04	4,17	1,37	35,94	26,13	0,06	3,35	6,40	0,00	72,71	0,15	9,32	17,81	0,00	0,00		
32–44	5,19	4,30	1,04	21,04	14,99	0,00	1,95	4,10	0,00	71,24	0,00	9,27	19,49	0,00	0,00		
44–65	5,33	4,33	0,67	14,27	9,40	0,00	1,58	3,30	0,00	65,84	0,00	11,04	23,13	0,00	0,00		
65–90	5,56	4,29	0,28	14,20	9,48	0,00	1,63	3,10	0,00	66,73	0,00	11,44	21,83	0,00	0,36		
90–152	5,99	4,79	0,18	19,27	12,56	0,11	2,15	4,20	0,25	65,20	0,54	11,16	21,80	1,30	0,23		
Profil 2., Profile 2., Gleba brunatna eutroficzna wylugowana (BEw), Stagnic Cambisol (Orthoeutric, Endoskeletal)																	
ściółka trawiasta – grass litter																	
0–2																	
2–6																	
6–12	4,71	3,97	3,98	41,66	27,67	0,20	8,69	5,10	0,00	66,42	0,48	20,85	12,24	0,00	0,00		
12–35	5,78	4,17	2,36	25,45	17,11	0,02	6,13	2,20	0,00	67,23	0,06	24,06	8,64	0,00	0,00		
35–65	6,07	4,30	2,10	12,78	7,23	0,00	4,25	1,30	0,00	56,58	0,00	33,25	10,17	0,00	0,00		
65–75	6,22	4,33															
n.o.																	
Profil 3., Profile 3., Gleba brunatna eutroficzna wylugowana (BEw), Stagnic Cambisol (Epidystic)																	
0–5	4,61	3,97	2,60	27,33	20,92	0,00	4,31	2,10	0,00	76,54	0,00	15,78	7,68	0,00	0,00		
5–15	4,27	4,17	3,00	26,51	21,42	0,01	2,88	2,20	0,00	80,82	0,04	10,85	8,30	0,00	0,00		
15–47	4,98	4,30	1,60	20,01	16,36	0,00	1,75	1,90	0,00	81,76	0,00	8,74	9,49	0,00	0,00		
47–82	5,98	4,33	0,70	13,37	9,82	0,00	2,25	1,30	0,00	73,44	0,00	16,83	9,73	0,00	0,00		
82–105	6,56	4,29	n.o.	18,31	6,05	0,01	9,75	2,50	0,00	33,06	0,03	53,26	13,66	0,00	0,00		

Objaśnienia (Explanations):

P<sub>tot</sub> – fosfor całkowity (total phosphorus), P<sub>org</sub> – fosfor organiczny (phosphorus bound with organic matter), P<sub>ab</sub> – fosfor dostępny (available phosphorus), P-Al – fosfor związany z glinem (phosphorus bound with aluminium), P-Fe – fosfor związany z żelazem (phosphorus bound with iron), P-Ca – fosfor związany z wapniem (phosphorus bound with calcium).

gleby do słabo kwaśnego w części spągowej. Zawartość węgla organicznego ( $C_{org}$ ) w glebie (tab. 2) waha się w przedziale 2,24–3,98 w poziomach A i zmniejsza się wraz z głębokością. W profilu nr 1 na głębokości poniżej 65 cm występują niewielkie ilości węglanów (poniżej 0,5%).

W próbkach pobieranych z poziomów stropowych gleb (0–10 cm) na powierzchni badawczej wartość pH gleby mierzonego w wodzie destylowanej zawiera się w przedziale 4,14 do 7,13, a mierzonego w 1M roztworze KCl w przedziale 3,68 do 6,93 (tab. 3). Odczyn gleby, podobnie jak w opisanych poprzednio profilach glebowych, zmienia się od bardzo kwaśnego i kwaśnego do odczynu słabo kwaśnego. Ilość węgla organicznego zawiera się w zakresie 1,91 do 4,59. Węglany występują w próbkach pobranych w punktach, gdzie stwierdzono wyższe wartości pH gleby, a ich maksymalna zawartość wynosi 3,22% (w punkcie nr 7) (tab. 3).

Zawartość całkowita fosforu ( $P_{tot}$ ) w badanych profilach glebowych waha się w przedziale od 12,78 do 55,51  $mg \cdot kg^{-1}$  gleby (tab. 2). Wraz z głębokością zawartość ta zmniejsza się w zakresie od 55,51 do 14,20  $mg \cdot kg^{-1}$  gleby w profilu nr 1, w zakresie 41,66–12,78  $mg \cdot kg^{-1}$  – gleby w profilu nr 2, oraz w zakresie 27,33–13,37  $mg \cdot kg^{-1}$  w profilu nr 3. W profilu nr 1 i nr 3 obserwuje się niewielki wzrost (o ok. 5  $mg \cdot kg^{-1}$ ) zawartości  $P_{tot}$  w spągu gleby.

Spośród frakcji fosforu zdecydowanie dominuje fosfor związany z częściami organicznymi ( $P_{org}$ ). Jego zawartość waha się w przedziale od 6,05 do 39,26  $mg \cdot kg^{-1}$  gleby, co stanowi w poszczególnych przypadkach od ok. 56% (tylko w poziomie skały macierzystej Cr w profilu 3–33%) do ponad 80% całkowitej zawartości fosforu (tab. 2). Zawartość fosforu związanego z glinem (P-Al) oraz z żelazem (P-Fe) waha się dla każdej z tych form od ponad 1 do nieco ponad 10  $mg \cdot kg^{-1}$  gleby, co stanowi do 20–30% całkowitej zawartości fosforu (tylko w poziomie Cr w profilu nr 3 ponad 50% fosforu stanowi P-Al). Zawartość fosforu labilnego ( $P_{lab}$ ) jest bardzo niska. Występuje on tylko w poziomach stropowych gleb, gdzie jego zawartość sięga maksymalnie 0,2  $mg \cdot kg^{-1}$  gleby. W spągu gleby w profilu nr 1 i 3 stwierdzono obecność śladowych ilości  $P_{lab}$ . W badanych glebach, poza poziomem Cg w profilu nr 1 (gdzie stwierdzono 0,25  $mg \cdot kg^{-1}$  P-Ca) nie występuje fosfor związany z wapniem (P-Ca) (tab. 2).

Zawartość fosforu całkowitego ( $P_{tot}$ ) w próbkach powierzchniowych mieści się w granicach od 50,24 do 134,32  $mg \cdot kg^{-1}$  gleby (tab. 3). W poszczególnych frakcjach fosforu zdecydowanie przeważa fosfor organiczny ( $P_{org}$ ), którego zawartość waha się pomiędzy 36,86 a 83,86  $mg \cdot kg^{-1}$  gleby, co stanowi od 54% do 77% udziału w fosforze całkowitym ( $P_{tot}$ ). W dwóch punktach wspomniany udział procentowy spada poniżej 50%. We frakcjach mineralnych dominuje fosfor związany z żelazem (P-Fe), którego zawartość wynosi od 9,20 do 35,60  $mg \cdot kg^{-1}$  gleby, co stanowi średnio około 23% udziału w fosforze całkowitym. Formy związane z glinem (P-Al) stanowią w większości przypadków od 4 do 13% fosforu całkowitego. Jedynie w dwóch punktach (nr 3 i 12) udział ten przekracza 20% (tab. 3). Zarówno zawartość fosforu



Tab. 3. Wybrane właściwości gleby i zawartość frakcji fosforu z próbek z poziomów stropowych gleb na powierzchni badawczej (ryc.2)  
Table 3. Selected soil properties and phosphorus fractions in samples from the uppermost horizons of soil in the investigated area (Fig.2)

Lp.	pH (w)	pH (KCl)	C <sub>org</sub> [%]	Frakcje fosforu Phosphorus fractions						Udział poszczególnych frakcji fosforu w stosunku do P <sub>tot</sub> Content of the various fractions of phosphorus in relation to P <sub>tot</sub>												CaCO <sub>3</sub> [%]					
				P <sub>tot</sub>	P <sub>org</sub>	P <sub>lab</sub>	P-Al	P-Fe	P-Ca	P <sub>org</sub>	P <sub>lab</sub>	P-Al	P-Fe	P-Al	P-Fe	P-Ca	P <sub>org</sub>	P <sub>lab</sub>	P-Al	P-Fe	P-Ca		P <sub>org</sub>	P <sub>lab</sub>	P-Al	P-Fe	P-Ca
[%]																											
1	5.62	4.79	2.73	90.03	68.95	1.07	3.70	15.30	1.00	76.59	1.19	4.11	16.99	1.11	n.o.												
2	4.91	4.24	1.91	73.61	51.25	0.25	4.40	17.60	0.10	69.63	0.35	5.98	23.91	0.14	n.o.												
3	4.41	3.69	2.02	114.57	47.99	0.05	30.62	35.60	0.30	41.89	0.04	26.73	31.07	0.26	n.o.												
4	7.28	6.38	2.72	78.26	51.70	2.07	5.57	17.20	1.70	66.07	2.65	7.12	21.98	2.17	0.89												
5	7.33	6.93	2.36	55.06	38.21	0.82	3.10	10.90	2.02	69.40	1.50	5.63	19.80	3.68	1.27												
6	5.35	4.95	2.06	75.65	49.17	1.27	3.92	20.20	1.07	65.00	1.69	5.19	26.70	1.42	n.o.												
7	7.18	6.75	4.59	120.49	44.43	20.67	15.65	9.20	30.52	36.88	17.16	12.99	7.64	25.33	3.22												
8	4.14	4.11	3.34	102.90	69.77	3.25	6.65	21.80	1.42	67.81	3.16	6.46	21.19	1.38	n.o.												
9	4.71	3.94	2.64	65.10	44.52	1.37	4.55	13.90	0.75	68.99	2.11	6.99	21.35	1.15	n.o.												
10	4.68	3.90	2.30	61.57	36.91	2.22	5.75	16.00	0.67	59.96	3.61	9.34	25.99	1.10	n.o.												
11	6.98	6.12	2.65	84.89	55.73	2.22	6.45	18.20	2.27	65.66	2.62	7.60	21.44	2.68	0.63												
12	4.70	3.83	2.36	96.44	56.14	0.36	22.02	17.80	0.10	58.22	0.38	22.84	18.46	0.10	n.o.												
13	4.63	3.68	2.29	134.32	83.06	6.95	7.90	35.10	1.30	61.84	5.17	5.88	26.13	0.97	n.o.												
14	4.49	3.74	3.23	96.42	67.76	0.65	5.50	22.00	0.50	70.28	0.67	5.70	22.82	0.52	n.o.												
15	6.64	5.61	2.73	56.23	42.48	0.55	2.45	9.80	0.95	75.55	0.98	4.36	17.43	1.69	0.51												
16	5.12	4.18	2.42	68.22	36.86	0.35	6.10	24.40	0.50	54.04	0.51	8.94	35.77	0.73	n.o.												
17	5.01	3.90	2.42	76.61	51.41	0.52	4.92	19.70	0.05	67.11	0.69	6.43	25.71	0.07	n.o.												
18	4.83	3.98	2.20	75.35	49.20	0.26	5.12	20.50	0.25	65.31	0.35	6.80	27.21	0.33	n.o.												
19	4.82	3.98	3.39	65.00	45.45	1.37	4.07	13.50	0.60	69.92	2.12	6.27	20.77	0.92	n.o.												
20	4.90	4.03	3.25	50.24	36.86	0.82	2.00	9.80	0.75	73.98	1.64	3.98	19.51	1.49	n.o.												
21	4.75	3.77	2.58	77.41	51.18	2.77	5.92	16.10	1.42	66.12	3.59	7.65	20.80	1.84	n.o.												
22	4.19	3.83	2.88	123.91	79.88	4.32	8.55	29.90	1.25	64.47	3.49	6.90	24.13	1.01	n.o.												
23	5.01	3.81	2.69	122.04	76.99	5.67	11.55	26.80	1.02	63.09	4.65	9.46	21.96	0.84	n.o.												
24	5.03	3.92	2.45	51.29	37.12	0.17	2.80	11.20	0.00	72.37	0.33	5.46	21.84	0.00	n.o.												

labilnego ( $P_{lab}$ ), jak i fosforu związanego z wapniem (P-Ca) waha się w granicach od 0,05 do 6,95 mg·kg<sup>-1</sup> gleby. W punkcie 7 zawartość fosforu labilnego ( $P_{lab}$ ) jest wyższa i wynosi 20,67 mg·kg<sup>-1</sup> gleby, co stanowi 17% fosforu ogółem. Podobnie zawartość fosforu związanego z wapniem (P-Ca) w tym samym punkcie jest wyższa i wynosi 30,52 mg·kg<sup>-1</sup> gleby (25% udziału w  $P_{tot}$ ).

Tab. 4. Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością frakcji fosforu a właściwościami badanych gleb – dane dla profili 1, 2 i 3. (N = 13)

Table 4. Correlation coefficients between the content of phosphorus fractions and properties of soils – data for profiles 1, 2 and 3 (N = 13)

	pH(w)	pH(KCl)	logC <sub>org</sub>	logP <sub>tot</sub>	logP <sub>org</sub>	logP-Al
pH(KCl)	<b>0,92*</b>					
logC <sub>org</sub>	<b>-0,59</b>	-0,53				
logP <sub>tot</sub>	<b>-0,74</b>	<b>-0,60</b>	0,56			
logP <sub>org</sub>	<b>-0,80</b>	<b>-0,68</b>	0,57	<b>0,98</b>		
logP-Al	-0,29	-0,18	<b>0,72</b>	<b>0,68</b>	0,59	
logP-Fe	-0,45	-0,36	-0,03	<b>0,73</b>	<b>0,67</b>	0,24

\*) pogrubiono: wartości istotne przy  $p < 0.05$ /in bold: values significant at  $p < 0.05$

Tab. 5. Współczynniki korelacji pomiędzy udziałem frakcji fosforu a właściwościami badanych gleb – dane dla próbek z poziomów stropowych na powierzchni badawczej (N = 20)

Table 5. Correlation coefficients between the content of phosphorus fractions and properties of soils – data for humus horizons samples from research area (N = 20)

	pH(w)	pH(KCl)	logC <sub>org</sub>	logP <sub>tot</sub>	logP <sub>org</sub>	logP <sub>lab</sub>	logP-Al	logP-Fe
pH(KCl)	<b>0,96*</b>							
logC <sub>org</sub>	-0,19	-0,23						
logP <sub>tot</sub>	0,25	0,22	0,11					
logP <sub>org</sub>	0,18	0,16	0,02	<b>0,74</b>				
logP <sub>lab</sub>	-0,09	-0,06	<b>0,61</b>	0,25	0,21			
logP-Al	0,23	0,21	-0,05	<b>0,75</b>	0,24	-0,08		
logP-Fe	0,31	0,30	-0,52	0,59	0,53	-0,31	0,49	
logP-Ca	0,07	0,10	<b>0,62</b>	0,18	-0,04	<b>0,76</b>	0,00	-0,39

\*) pogrubiono: wartości istotne przy  $p < 0.05$ /in bold: values significant at  $p < 0.05$

Przestrzenne zróżnicowanie zawartości fosforu całkowitego ( $P_{\text{tot}}$ ) oraz udział poszczególnych jego frakcji w rejonie składowiska nawozów mineralnych w Tarnawie Wyżnej (ryc. 2) wskazuje na lokalny wzrost zawartości fosforu w bliskim sąsiedztwie samego składowiska oraz w wybranych, niektórych miejscach po stronie północnej, gdzie zanotowano ponad  $100 \text{ mg } P_{\text{tot}} \cdot \text{kg}^{-1}$  gleby. W strukturze składu frakcyjnego fosforu zwraca uwagę punkt nr 7, który charakteryzuje się niewystępującą w innych badanych miejscach stosunkowo dużą zawartością fosforu związanego z wapniem (P-Ca) oraz znacznie większym niż w pozostałych przypadkach udziałem labilnej frakcji fosforu ( $P_{\text{lab}}$ ).

W badanych profilach glebowych całkowita zawartość fosforu ( $P_{\text{tot}}$ ) jest silnie skorelowana (ujemnie) z pH gleby oraz dodatnio z zawartością  $C_{\text{org}}$  (tab. 4). Zawartość fosforu związanego z częściami organicznymi ( $P_{\text{org}}$ ) jest również ujemnie skorelowana z pH gleby i dodatnio zawartością  $C_{\text{org}}$ , a także dodatnio z zawartością całkowitą  $P_{\text{tot}}$ . Zawartość fosforu związanego z glinem jest istotnie dodatnio skorelowana z zawartością  $P_{\text{tot}}$ , a zawartość P-Fe jest dodatnio skorelowana z  $P_{\text{tot}}$  i  $P_{\text{org}}$ .

W próbkach pochodzących ze stropowej części gleby pobranych na powierzchni badawczej o powierzchni ok. 4 ha stwierdzono, że ani zawartość fosforu całkowitego ( $P_{\text{tot}}$ ), ani zawartość frakcji  $P_{\text{org}}$ , P-Al oraz P-Fe nie koreluje istotnie z pH gleby oraz z zawartością materii organicznej, korelacja taka występuje natomiast pomiędzy P-Ca i  $P_{\text{lab}}$  a zawartością materii organicznej w glebie (tab. 5). Stwierdzono istotną dodatnią korelację pomiędzy  $P_{\text{org}}$  a  $P_{\text{tot}}$  oraz pomiędzy P-Al i  $P_{\text{tot}}$ , a także dodatnią korelację pomiędzy  $P_{\text{lab}}$  a P-Ca.

## 4. Dyskusja wyników

Przedstawione wyniki badań świadczą o nieco łżejszym uziarnieniu badanych gleb w porównaniu z dominującymi w dolinie górnego Sanu utworami średnimi i ciężkimi (Skiba 1993; Skiba i in. 2006). Wartości pH oraz zawartość materii organicznej nie różnią się w sposób znaczący od gleb brunatnych eutroficznych typowych lub wylugowanych występujących na terenie Bieszczadów (Skiba i in. 1998), w tym i w dolinie górnego Sanu (Skiba i in. 2006). Zawartość fosforu całkowitego w badanych glebach w porównaniu z glebami brunatnymi użytkowanymi rolniczo na terenie Polski może być określona jako zbliżona do wartości opisywanych w literaturze (Czępińska-Kamińska 1992; Potarzycki 2000) i jednocześnie jest niższa od wartości średnich podawanych dla ogólnej zawartości tego pierwiastka w glebach (Lindsay 1979).

W profilach analizowanych gleb największym udziałem charakteryzuje się fosfor związany w połączeniach z materią organiczną (60–80%). Wyniki te są wyższe od wartości podawanych w pracach dotyczących charakterystyki fosforu organicznego

w glebach łąk użytkowanych rolniczo (Potarzycki 2003; Toor i in. 2003) oraz ogólnej zawartości tej frakcji fosforu w glebach (Anderson 1980), co można tłumaczyć stosunkowo wysoką zawartością materii organicznej w badanych glebach. O roli materii organicznej w kształtowaniu zawartości fosforu związanego z materią organiczną ( $P_{org}$ ) świadczy statystycznie istotny współczynnik korelacji obliczony na podstawie danych prezentowanych w tym opracowaniu (tab. 4) oraz wyniki badań innych autorów (Koper 1996; Lemanowicz, Koper 2009). Nie potwierdzono natomiast podawanej przez Kocowicza (1998) korelacji pomiędzy zawartością  $C_{org}$  a zawartością fosforu labilnego ( $P_{lab}$ ).

Pośród frakcji fosforu związanego w połączeniach mineralnych największy udział mają frakcje związane z żelazem oraz glinem. Można to tłumaczyć wspomnianym już we wstępie kwaśnym odczynem badanych gleb (Potarzycki 2000), co wyjaśnia także brak (oprócz spągu profilu 1) fosforanów wapnia (P-Ca) oraz bardzo niewielką zawartość fosforu labilnego ( $P_{lab}$ ). Uzyskane wyniki potwierdzają więc znane mechanizmy retrogradacji fosforu w glebach o odczynie słabo kwaśnym (Mengel 1985, za: Potarzycki 2003; Sanyal, De Datta 1991) oraz dowodzą małej mobilności fosforu w badanym środowisku. Potwierdza to wyraźnie opisywaną w opracowaniu Drewnika i współautorów (2013) ważną rolę gleby w zabezpieczeniu środowiska badanego terenu przez eutrofizację fosforem. W badanych profilach glebowych obserwuje się omawiany przez innych badaczy (Czępińska-Kamińska 1992; Potarzycki 2000) spadek zawartości: fosforu całkowitego ( $P_{tot}$ ), fosforu organicznego ( $P_{org}$ ) oraz fosforu frakcji mineralnych (P-Al i P-Fe) w profilu glebowym wraz z głębokością. Zróżnicowanie to, jak pokazują obliczenia statystyczne (tab. 4), można tłumaczyć zmianą właściwości gleby (w tym przypadku pH i zawartości  $C_{org}$ ) wraz z głębokością, co nie zawsze – jak według danych przedstawionych przez Sapka i współautorów (2004) dla gleb organicznych i organiczno-mineralnych – musi wystąpić.

Wzrost zawartości fosforu ogółem ( $P_{tot}$ ) w spągu profilu nr 1 i nr 3 można tłumaczyć efektem metodycznym. Istnieje bowiem prawdopodobieństwo, że zastosowana metoda ekstrakcji fosforu doprowadziła do wyekstrahowania fosforu związanego w skale macierzystej gleby (materiale macierzystym) gleby.

Analiza danych zebranych dla 24 próbek powierzchniowych gleby w sąsiedztwie składowiska nawozów mineralnych wykazuje brak spodziewanych korelacji pomiędzy właściwościami gleby a zawartością fosforu całkowitego ( $P_{tot}$ ) oraz zawartością poszczególnych frakcji fosforu. W badanym terenie można to tłumaczyć wpływem samego składowiska nawozów szerzej opisanego w pracy Drewnika i współautorów (2013). Na przykład w punkcie nr 7, przy pH gleby wynoszącym w roztworze wodnym 7,18 (co jest prawdopodobnie rezultatem obecności nawozów wapniowych) większy jest udział fosforu związanego z wapniem (P-Ca) oraz fosforu labilnego ( $P_{lab}$ ). Generalnie zawartość fosforu labilnego oraz związanego z wapniem w większości przypadków nie przekracza 2,5 mg·kg<sup>-1</sup> gleby, w kilku jednak przypadkach osiąga

wartość pomiędzy 4,3 a 30,5 mg·kg<sup>-1</sup> gleby. Rozmieszczenie punktów wyróżniających się dużą zawartością fosforu całkowitego oraz podwyższoną zawartością frakcji P-Ca i P<sub>lab</sub> (ryc. 2) również sugeruje wpływ składowiska nawozu na to zjawisko.

Ważnym czynnikiem może być także mikrorzeźba łąki. W badanym terenie występują bowiem liczne drobne zagłębienia, w których mógł zachować się rozsypany nawóz fosforowy w sąsiedztwie składowiska. Przyczyną obserwowanego dużego przestrzennego zróżnicowania zawartości frakcji fosforu może być fakt bardzo trwałego utrzymywania się antropogenicznego fosforu w glebie długo po zaprzestaniu działalności człowieka. Zjawisko to jest wykorzystywane w badaniach archeologicznych (Socha i in. 1990; Bednarek, Markiewicz 2007). Należy też zauważyć, że w przypadku Tarnawy Wyżnej teren ten jest nie tylko miejscem, gdzie uprawiano glebę, lecz także miejscem, gdzie mogły się znajdować zabudowania gospodarcze (siedlisko).

## 5. Wnioski

1. Badane gleby odznaczają się typowym dla gleb brunatnych średnich szerokości geograficznych rozkładem zawartości fosforu oraz typową dla gleb słabo kwaśnych strukturą frakcji fosforu, w której dominuje frakcja organiczna, a spośród form mineralnych fosfor związany z żelazem i glinem. Zawartość fosforu labilnego, łatwo wchodzącego w obieg oraz mogącego ewentualnie wpłynąć na eutrofizację środowiska w najbliższym otoczeniu w badanych glebach jest bardzo niewielka.
2. Stwierdzono istotne korelacje pomiędzy zawartością fosforu oraz jego frakcji w profilu glebowym, gdzie właściwości gleby zmieniają się wraz z głębokością. Nie stwierdzono takich korelacji w przypadku próbek powierzchniowych gleby pobranych blisko siebie w rejonie składowiska nawozów mineralnych.

## Literatura

- Anderson G., 1980, *Assessing Organic Phosphorus in Soils*, [w:] F.E. Khasawneh et al. (red.), *The Role of Phosphorus in Agriculture*, Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin USA, 411–431.
- Bednarek R., Markiewicz M., 2007, *Zawartość fosforu w glebach jako wskaźnik dawnej działalności człowieka na wczesnośredniowiecznych grodziskach w Pokrzydowie i Gronowie (Pojezierze Chełmińsko-Dobrzyńskie)*, [w:] E. Smolska, P. Szwarzewski (red.), *Zapis działalności człowieka w środowisku przyrodniczym*, Wydawnictwo SWPR, Warszawa, 7–14.
- Czępińska-Kamińska D., 1992, *Wpływ procesów glebotwórczych na rozmieszczenie mineralnych związków fosforu w glebach*, Wydawnictwo SGGW, Warszawa.

- Drewnik M., Stolarczyk M., Jelonkiewicz Ł., 2012, *Odczyn masy torfowej w stropowej części torfowiska Wołosate i w jego otoczeniu (Bieszczadzki Park Narodowy)*, Roczniki Bieszczadzkie 20, 296–308.
- Drewnik M., Kacprzak A., Stolarczyk M., 2013, *Wpływ składowiska nawozów mineralnych na właściwości gleb i wód w obszarze chronionym na przykładzie Tarnawy Wyżnej w Bieszczadzkim Parku Narodowym*, Roczniki Bieszczadzkie 21, 318–335.
- Kacprzak A., 2003, *Pokrywy stokowe jako utwory macierzyste gleb Bieszczadów Zachodnich*, Roczniki Gleboznawcze 54(3), 97–110.
- Kacprzak A., Drewnik M., Musielok Ł., 2012, *Właściwości i klasyfikacja gleb powstałych na holocenijskich osadach rzecznych w dolinie Górnego Sanu w rejonie Tarnawy Wyżnej*, Roczniki Bieszczadzkie 20, 281–295.
- Kocowicz A., 1998, *Zawartość fosforu w glebach Karkonoskiego Parku Narodowego*, Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 464, 231–239.
- Koper J., 1996, *Zmiany zawartości fosforu związków organicznych i jego frakcji w glebie wywołane wieloletnim nawożeniem organicznym*, Rozpr. Nr 75., ATR, Bydgoszcz.
- Korzeniak J., 2005, *Wpływ zaburzeń antropogenicznych na zróżnicowanie roślinności łąk doliny Wołosatki w Bieszczadzkim Parku Narodowym*, Roczniki Bieszczadzkie 13, 67–173.
- Kuo S., 1996, *Phosphorus*, [w:] D.L. Sparks (red.), *Methods of Soil Analysis, Part 3 - Chemical Methods*, Soil Science Society of America, Madison, 894–897.
- Lemanowicz J., Koper J., 2009, *Zawartość wybranych form fosforu w glebie i koniczynie łąkowej oraz aktywność fosfataz glebowych na tle zróżnicowanego nawożenia mineralnego i organicznego*, Woda–Środowisko–Obszary wiejskie t. 9, z. 4(28), 119–139.
- Lindsay W.L., 1979, *Chemical equilibria in soils*, John Wiley & Sons, New York.
- Pakuła K., Kalembsa D., 2008, *Frakcje fosforu w leśnych glebach płowych Niziny Południowopolskiej*, Roczniki Gleboznawcze 59, 161–166.
- Potarzycki J., 2000, *Forms of phosphorus in long-lasting soils fertilization with mineral and organic fertilizers*, [w:] *Chemistry for agriculture. Science, industry, technology, marketing*, International scientific-research seminar, Velke Losiny, Czech Republic, Oficyna Wydaw. PWroc., 69–76.
- Potarzycki J., 2003, *Fosfor w glebie*, *Journal of Elementology* 8, 19–32.
- Sanyal S.K., de Datta S.K., 1991, *Chemistry of Phosphorus Transformations in Soil*, *Adv. Soil Sci.* 16, 1–120.
- Sapek A., 2007., *Przyczyny zwiększania się zasobów fosforu w glebach polskich*, Roczniki Gleboznawcze 58(3/4), 110–118.
- Sapek A., Sapek B., Chrzanowki S., Nadany P., Urbaniak M., 2004, *Wymywanie fosforanów z odwodnionych gleb torfowych po ich denaturalizacji – w świetle projektu „Prowater”*, Roczniki Gleboznawcze 55(3), 173–183.
- Skiba S., 1993, *Pokrywa glebowa Bieszczadzkiego Parku Narodowego i jej rola w funkcjonowaniu ekosystemów*, Roczniki Bieszczadzkie 2, 33–40,

- Skiba S., Drewnik M., Prędkie R., Szmuc R., 1998, *Gleby Bieszczadzkiego Parku Narodowego*, Monografie Bieszczadzkie 2, Ustrzyki Dolne.
- Skiba S., Żyła M., Klimek M., Prędkie R., 2006, *Gleby Doliny Górnego Sanu w Bieszczadzkim Parku Narodowym*, Roczniki Bieszczadzkie 14, 215–220.
- Socha T., Andrzejewski M., Świerkowska E., 1990, *Zastosowanie oznaczania fosforanów w badaniach archeologicznych*, Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej imienia Oskara Langego we Wrocławiu 526, 198–203.
- Systematyka gleb Polski, 2011, Roczniki Gleboznawcze 62(3), 5–142.
- Toor G.S., Condrón L.M., Hong J.D., Cameron K.C., Cade-Menun B.J., 2003, *Characterization of organic phosphorus in leachate from a grassland soil*, Soil Biology & Biochemistry 35, 1317–1323.
- Tyler G., 2002, *Phosphorus fractions in grassland soils*, Chemosphere 48, 343–349.

*Mateusz Stolarczyk, Marek Drewnik*  
*Uniwersytet Jagielloński*  
*Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej*  
*ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków*  
*e-mail: mateusz.stolarczyk@uj.edu.pl*

